

PCT/JP 03/10404

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.08.03

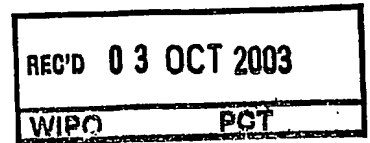
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 9 8 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 9 8 6 6]

出 願 人 東 洋 鋼 板 株 式 会 社
Applicant(s):

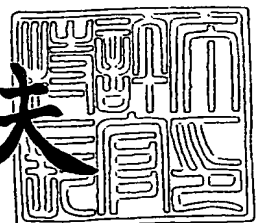


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P3039

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C25D 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋳株式会社下
松工場内

【氏名】 大村 等

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋳株式会社下
松工場内

【氏名】 友森 龍夫

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋳株式会社下
松工場内

【氏名】 本田 義孝

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼鋳株式会社下
松工場内

【氏名】 山根 栄治

【特許出願人】

【識別番号】 390003193

【氏名又は名称】 東洋鋼鋳株式会社

【代表者】 田辺 博一

【代理人】

【識別番号】 100075177

【弁理士】

【氏名又は名称】 小野 尚純

【代理人】

【識別番号】 100113217

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥貫 佐知子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009058

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0207849

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池ケース用表面処理鋼板および、それを用いた電池ケース

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一面にインジウム層を有する電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項 2】 前記インジウム層が電解めっきによって形成されている請求項 1 記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項 3】 前記インジウム層が電池ケースの内側となる面に形成されている請求項 1 又は 2 記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項 4】 電池ケースの内側となる面において、下層としてニッケルあるいはニッケル合金層、上層としてインジウム層が形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項 5】 前記ニッケル合金層が、ニッケル－錫合金、ニッケル－鉄合金、ニッケル－鉄拡散層、ニッケル－リン合金あるいは、ニッケル－コバルト合金の 1 種以上を含むことを特徴とする、請求項 4 記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項 6】 電池ケースの内側となる面において、下層として鉄－ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてインジウム層が形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の電池ケース用表面処理鋼板。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の電池ケース用表面処理鋼板を、深絞り成形法、D I 成形法又は D T R 成形法によって成形して得られる電池ケース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ液を封入する容器、より詳しくはアルカリ・マンガン電池やニッケル－カドミウム電池などの電池外装ケース用表面処理鋼板及び該表面処理鋼板を深絞り成形法、D I 成形法又は D T R 成形法によって成形して得られる電池ケースに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アルカリ・マンガン電池やニッケル-カドミウム電池などの強アルカリ液を封入する電池ケースには、冷延鋼帯を電池ケースにプレス成形後、バレルめっきする方法またはニッケルめっき鋼帯を電池ケースにプレス成形する方法が採用されてきた。

【0003】

このように、アルカリ・マンガン電池やニッケル-カドミウム電池などの電池用途に、ニッケルめっきが使用される理由は、これら電池は主として強アルカリ性の水酸化カリウムを電解液としているため、耐アルカリ腐食性にニッケルが強いこと、さらに電池を外部端子に接続する場合、安定した接触抵抗をニッケルは有していること、更には電池製造時、各構成部品を溶接し、電池に組み立てられる際、スポット溶接が行われるが、ニッケルはスポット溶接性にも優れるという利点があるからである。

【0004】

近年、電池ケースのプレス成形法として、電池容量の増大を図るため、深絞り成形法に替わって、薄肉化する方法としてDI (drawing and ironing) 成形法も用いられるようになった(特公平7-99686号公報)。このDI成形法やDTR (drawing thin and redraw) 成形法は、底面厚みよりケース側壁厚みが薄くなる分だけ、正極、負極活物質が多く充填でき、電池の容量増加が図れるとともに、ケース底が厚いため、電池の耐圧強度の向上をも得られる利点がある。

【0005】

更に、近年、アルカリ・マンガン電池は、内部抵抗、短絡電流、放電特性などの性能が優れることが要求されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記したように、近年、深絞り成形法、DI成形法あるいはDTR成形法で作製した電池ケースは、電池性能の点から、内面の表層がニッケルめっき、あるいは

は鉄-ニッケル拡散層からなっている。

しかし、缶内面の最表層がニッケルめっき、あるいは鉄-ニッケル拡散層では、電池特性に限界があり、改善が望まれている。

【0007】

本発明は、電池性能に優れた電池ケース及び該電池ケースを作製するために好適に用いることができる表面処理鋼板を提供することを技術的課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、このような観点から、深絞り成形法、D I 成形法ならびにD T R 成形法で作製した電池ケースにおいて、缶内面の最表層にインジウム層を有すると、内部抵抗、短絡電流等の電池性能が優れることを見いだした。

【0009】

前記目的を達成するための請求項1記載の電池ケース用表面処理鋼板は、少なくとも一面にインジウム層を有することを特徴とする。この場合、前記インジウム層が電解めっきによって形成されていることが望ましく、電池ケースの内側となる面にインジウム層が形成されていることが望ましい。

また、電池ケースの内側となる面において、下層としてニッケルあるいはニッケル合金層、上層としてインジウム層が形成されていることが望ましい。この場合、前記ニッケル合金層が、ニッケル-錫合金、ニッケル-鉄合金、ニッケル-鉄拡散層、ニッケル-リン合金または、ニッケル-コバルト合金の内、1種以上含むことが望ましい。

更に、電池ケースの内側となる面において、下層として鉄-ニッケル拡散層、中間層としてニッケル層、上層としてインジウム層が形成されていることが望ましい。

【0010】

請求項7に記載の電池ケースは、請求項1乃至6の何れかに記載の電池ケース用表面処理鋼板を、深絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって成形して得られることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を順を追って説明する。

(1) 鋼板

本発明の電池ケースを製造する場合にはまず軟鋼板を用意する。軟鋼板としては冷延低炭素 A 1 キルド鋼、炭素分 0.003 % 以下の極低炭素鋼、さらにニオブ、ボロン、チタンを添加した非時効性極低炭素鋼等が好ましく使用される。

これらの軟鋼板を使用する理由は、この後の処理操作において缶を製造するための深絞り成形法、D I 成形法、又は D T R 成形法による缶成形処理を容易にするためである。

【0012】**(2) ニッケルあるいはニッケル合金めっき**

上記した電池ケース及び表面処理鋼板におけるニッケルめっきあるいはニッケル合金めっきの生成について述べると、めっき浴は公知の無電解めっき浴あるいは電解めっき浴もので良く、例えば、ワット浴、スルファミン酸浴、ホウフッ化物浴、塩化物浴等があるがいずれのめっき浴も使用することができる。めっきの厚さは 0.5 ~ 3.0 μm 程度が好ましい。0.5 μm 未満では耐アルカリ性の点で問題があり、3.0 μm を超えると経済的に好ましくない。ニッケル合金めっきの場合、合金成分として、これらの公知の浴に、鉄、錫、リン、コバルトなどの化合物を添加して電解めっきを行うと良い。ニッケルリン合金めっきの場合、亜リン酸、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、あるいは次亜リン酸塩などの公知の無電解めっき浴を用いて、無電解めっきを行っても良い。

【0013】**(3) 熱処理による拡散処理**

前記 (2) で行ったニッケルあるいはニッケル合金めっき後、熱処理による拡散処理により合金層を形成しても良い。例えば、ニッケルめっきあるいはニッケル鉄合金めっきの場合、ニッケル鉄拡散層を形成させる。また、前記 (2) において、ニッケルめっき後、錫めっきを行い、更に熱処理を行うことにより、ニッケル錫拡散層、あるいは下層が鉄ニッケル拡散層、上層がニッケル錫拡散層の 2 層が形成される。このニッケル錫拡散層は、特に耐アルカリ性に優

れ、好ましい。

このような熱処理は、非酸化性又は還元性保護ガス下で行うことが合金層表面に酸化膜形成を防止する点で好ましい。非酸化性のガスとしては、いわゆる不活性ガスである窒素、アルゴン、ネオンなどが使用され、一方、還元性ガスとしては水素、アンモニアガスなどが好適に使用される。熱処理方法としては箱型焼鈍法と連続焼鈍法があるがいずれの方法によってもよい。熱処理温度は300～900℃の範囲が好ましく、また処理時間は30秒～15時間程度が好ましいが、熱処理条件は鋼板の種類によっても影響を受け、例えば、含有炭素分が0.003wt%以下の極低炭素鋼を使用する場合には鋼素地の再結晶温度が高いために恒温、短時間とする必要がある。

【0014】

(4) インジウムめっき

上記、ニッケルめっきあるいはニッケル合金めっき後、またはこれらのめっき後熱処理した鋼板にインジウムめっきを行う。インジウムは、耐アルカリ性に優れ、接触抵抗が小さく、更に柔らかい金属であるので、正極合剤と十分に接することができる。インジウムめっきは高pHシアン浴、硫酸浴、ホウフッ化物浴、スルファミン酸浴、メタスルホン酸浴、NTA浴等の公知のいずれのメッキ浴でも本発明の目的は達せられるが、単純浴の硫酸浴が好適に用いられる場合が多い。

この浴の組成は、硫酸インジウム：10～25g/L、硫酸ナトリウム：0～10g/Lで、メッキ条件はpH：2.0～2.7、インジウム陽極を使用して、室温で、電流密度：2～4A/dm²で行う。インジウムメッキ層の厚さは通常、電流密度を変えて調整する。

【0015】

このめっき層の厚さは50～500mg/m²程度が好ましい。50mg/m²未満では、接触抵抗を小さくする効果がほとんどなく、また500mg/m²を超えると経済的に不利益だからである。

【0016】

【実施例】

本発明について、さらに、以下の実施例を参照して具体的に説明する。

板厚 0.25 mm ならびに 0.4 mm の冷間圧延、焼鈍、調質圧延済の低炭素アルミキルド鋼板を、それぞれ、めっき原板とした。また、板厚 0.25 mm ならびに 0.4 mm の冷間圧延後の極低炭素アルミキルド鋼板をめっき原板とした。両めっき原板の鋼化学組成は、共に、下記の通りである。

【0017】

C : 0.04 % (% は重量 % , 以下同じ)
Si : 0.01 %
Mn : 0.22 % ,
P : 0.012 %
S : 0.006 %
Al : 0.048 %
N : 0.0025 %

【0018】

上記めっき原板を、常法により、アルカリ電解脱脂、水洗、硫酸浸漬、水洗後の前処理を行った後、以下に示す通常の無光沢ニッケルめっき等の処理を行う。

【0019】

1) 無光沢ニッケルめっき

下記の硫酸ニッケル浴を用いて無光沢ニッケルめっきを行った。

浴組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 300 g/L
塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 45 g/L
硼酸 (H_3BO_3) 30 g/L

浴 pH : 4 (硫酸で調整)

攪拌 : 空気攪拌

浴温度 : 60 °C

アノード : S ペレット (INCO 社製商品名、球状) をチタンバスケットに装填してポリプロレン製バッグで覆ったものを使用。

【0020】

また、半光沢ニッケルめっきについては、下記のめっき浴を使う。この半光沢ニッケルめっきは、最初の無光沢ニッケルめっきの替わりに実施しても良い。

【0021】

2) 半光沢ニッケルめっき

硫酸ニッケル浴に半光沢剤として不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物および不飽和カルボン酸ホルムアルデヒドを適宜添加して半光沢ニッケルめっきを行った。

浴組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 300 g/L

塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 45 g/L

硼酸 (H_3BO_3) 30 g/L

不飽和アルコールのポリオキシエチレン付加物 3.0 g/L

不飽和カルボン酸ホルムアルデヒド 3.0 g/L

浴pH: 4 (硫酸で調整)

攪拌: 空気攪拌

浴温度: 60 °C

アノード: Sペレット (INCO社製商品名、球状) をチタンバスケットに充填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用。

拡散処理によりニッケル-錫合金を形成する場合には、この無光沢ニッケルめっきあるいは半光沢ニッケルめっき後、錫めっきを行い、後述する熱拡散処理によりニッケル-錫合金を形成しても良い。

また、上記ニッケルめっきの替わりに、ニッケル合金めっきを行っても良い。

【0022】

3) ニッケル合金めっき

公知のニッケルめっき浴に、合金成分である鉄、錫、リンあるいはコバルトなどの公知の化合物を添加してニッケル合金めっきを行う。例えば、ニッケル-鉄合金めっきでは、硫酸ニッケル浴に硫酸鉄を適宜添加してニッケルめっき層中に鉄を含有させた。

浴組成

硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 320 g/L

塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20 g/L

硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (適宜)

硼酸 (H_3BO_3) 30 g/L

浴pH: 4 (硫酸で調整)

攪拌: 空気攪拌

浴温度: 60 °C

アノード: Sペレット (INCO社製商品名、球状) をチタンバスケットに装填してポリプロピレン製バッグで覆ったものを使用。また、鉄の代わりにリンあるいはコバルトを含む場合では、硫酸鉄の代わりに次亜リン酸ナトリウムあるいは硫酸コバルトをこのめっき浴に適宜添加すればよい。

上記の条件で、めっき皮膜中の鉄、リンあるいはコバルト含有量、めっき厚みを変化させた。これらのめっき条件については、表1に示す。なお、ニッケル-錫合金めっきについては、公知のフッ化物浴を使っても良い。

【0023】

4) 熱処理による拡散処理

上記ニッケルめっき後、あるいはニッケル合金めっき後、熱処理により、拡散処理を行っても良い。また、ニッケルめっき/錫めっきの2層めっき後、熱処理により、拡散処理を施す。拡散処理条件は、非酸化性雰囲気あるいは還元性雰囲気の方が好ましく、例えば水素6.5%、残部窒素ガスの非酸化性雰囲気中で行っても良い。この拡散処理は、箱型焼鈍炉、あるいは連続焼鈍炉などの公知の設備を使っても良い。

なお、熱処理条件は、表1に示す。

5) インジウムめっき

インジウムめっきは下記の条件で作成した。

浴組成

硫酸インジウム: 10~25 g/L

硫酸ナトリウム: 0~10 g/L

pH: 2.0~2.7

アノード：インジウム

浴温：室温で

電流密度：2～4 A/dm²

インジウムメッキ層の厚さは通常、電流密度を変えて調整し、表1に示す。

【0024】

(電池ケース作製)

D I 成形法による電池ケースの作製は、板厚 0.4 mm の上記めっき鋼板を用い直径 41 mm のブランク径から直径 20.5 mm のカップングの後、D I 成形機でリドロおよび2段階のしごき成形を行って外径 13.8 mm、ケース壁 0.20 mm、高さ 56 mm に成形した。最終的に上部をトリミングして、高さ 49.3 mm の L R 6 型電池ケースを作製した。D I 成形法は、実施例 1～3、比較例 1 の表面処理鋼板を用いた。

また、D T R 成形法による電池ケースの作製は、板厚 0.25 mm のめっき鋼板を用い、ブランク径 58 mm に打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径 13.8 mm、ケース壁 0.20 mm、高さ 49.3 mm の L R 6 型電池ケースを作製した。D T R 成形法は、実施例 4～6 と比較例 2 の表面処理鋼板を用いた。

更に、深絞り成形法による電池ケースの作製は、板厚 0.25 mm のめっき鋼板を用い、ブランク径 57 mm に打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径 13.8 mm、ケース壁 0.25 mm、高さ 49.3 mm の L R 6 型電池ケースを作製した。深絞り成形法は、実施例 7～8 と比較例 3 の表面処理鋼板を用いた。

【0025】

上記のように、作成した電池ケースを用いてアルカリ・マンガン電池を作成し、特性を評価した。評価結果を表1に示す。

[内部抵抗 (I R) の評価]

作製した電池を 80℃で3日経時後、交流インピーダンス法で内部抵抗 (mΩ) を測定した。

[短絡電流 (S C C) の評価]

作製した電池を 80℃で 3 日経過後、該電池に電流計を接続して閉回路を設け、電池の電流値を測定し、これを短絡電流とした。

[放電特性]

作製した電池を 80℃で 3 日経過後、該電池に 2 Ω の抵抗を使用して閉回路を作成し、電圧が 0.9 V に達するまでの放電時間を測定した。

【0026】

【表 1】

実施例 または 比較例	電池ケー の内面 又は外面	下地めっき		下地めっき 後の熱処理	インジウム めっき量 (mg/m ²)	電池性能	
		めっき の種類	めっき量 (g/m ²)			IR (mΩ)	SCC (A)
実施例	1	無光沢Ni 内面	8.7	無	52	132	8.1
		無光沢Ni 外面	17.8		—		
	2	半光沢Ni 内面	17.5	無	109	138	7.9
		半光沢Ni 外面	18.2		—		
	3	無光沢Ni 内面	17.8	無	256	133	7.9
		無光沢Ni 外面	17.8		—		
	4	無光沢Ni 内面	17.6	無	486	129	8.4
		無光沢Ni 外面	18.3		—		
比較例	5	半光沢Ni 内面	18.3	550℃×8h	55	138	7.8
		半光沢Ni 外面	7.7		—		
	6	Ni-3%P 内面	17.9	550℃×8h	316	135	8.0
		Ni-3%P 外面	17.9		—		
	7	無光沢Ni 内面	17.6	780℃×2min	402	134	8.2
		無光沢Ni 外面	18.1		—		
	8	Ni-5%Co 内面	17.5	780℃×2min	496	131	8.4
		Ni-5%Co 外面	17.7		—		
比較例	1	Ni-3%Fe 内面	17.8	無	—	159	6.4
		Ni-3%Fe 外面	8.8		—		
	2	無光沢Ni 内面	18.5	550℃×8h	—	164	5.7
		無光沢Ni 外面	17.9		—		
	3	無光沢Ni 内面	17.8	780℃×2min	—	165	6
		無光沢Ni 外面	18.2		—		

【0027】

【発明の効果】

表1から明らかなように、電池ケースの内表面となる表層にインジウム層を形成させた鋼板を正極板に使用したアルカリ・マンガン乾電池は、表層にニッケルめっきあるいは鉄-ニッケル拡散層を有する従来のアルカリ・マンガン乾電池と比較して、内部抵抗値が小さく、短絡電流値において優れ、また放電持続時間においても従来品のアルカリ・マンガン乾電池と有意な差が存在することが認められる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池性能に優れた表面処理鋼板、およびそれを用いた電池ケースを提供する。

【解決手段】 電池ケースは、鋼板からなるめっき原板の電池ケース内面に相当する最表層にインジウム層を有する表面処理鋼板を、深絞り成形法、D I 成形法又はD T R 成形法によって成形して得られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-239866
受付番号	50201231310
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成 14 年 10 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	390003193
【住所又は居所】	東京都千代田区四番町 2 番地 1 2
【氏名又は名称】	東洋鋼板株式会社

【代理人】

【識別番号】	100075177
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館

【氏名又は名称】	小野 尚純
----------	-------

【代理人】

【識別番号】	100113217
【住所又は居所】	東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 3 階 小野特許事務所

【氏名又は名称】	奥貫 佐知子
----------	--------

次頁無

特願 2002-239866

出願人履歴情報

識別番号

[390003193]

1. 変更年月日

2000年 3月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区四番町2番地12

氏 名

東洋鋼板株式会社